

FACULTAD DE CIENCIAS
GRADO EN QUÍMICA
TRABAJO FIN DE GRADO
CURSO ACADÉMICO 2017-2018

TÍTULO:

**DESARROLLO DE CATALIZADORES BIOINSPIRADOS PARA LA
REDUCCIÓN DE OXÍGENO**

AUTOR:

LUCAS MARCELO GARCÍA BORRA

AGRADECIMIENTOS:

Agradezco al Departamento de Química Física por la oportunidad y los medios facilitados para llevar a cabo este trabajo de fin de grado. Mención especial merece mi tutor, Víctor José Climent Payá, por la ocasión de realizar este trabajo bajo su supervisión. También agradecer a mi familia, mis amigos, mi novia, y a Francisco José Sarabia Gambín y Luis Botello por todos sus conocimientos y ayuda en el laboratorio.

RESUMEN

La reducción de oxígeno (ORR) es una de las reacciones más estudiadas en la electroquímica debido, entre otras cosas, a su participación en los dispositivos de conversión de energía como las pilas de combustibles. Ocurre en el cátodo de éstas, y su cinética afecta de forma directa a la eficiencia de las mismas. Lamentablemente, la ORR posee una cinética muy lenta, y necesita una gran energía de activación para iniciarse. De esta forma se hace imprescindible la utilización de catalizadores con los que acelerar el proceso. Los catalizadores que han demostrado tener mejor actividad catalítica para la ORR son los basados en platino y otros metales preciosos. Estos catalizadores presentan algunas desventajas muy importantes como el elevado precio o la sensibilidad a las impurezas. Solventar el problema del precio es clave para la producción a gran escala de las pilas de combustible. Es por ello que el reto actual se centra en la búsqueda de catalizadores alternativos, que posean una actividad electrocatalítica similar a la del platino, pero sin esos inconvenientes.

Durante las últimas décadas, el empleo de catalizadores para la ORR basados en enzimas cúpricas, como la lacasa, ha atraído mucho la atención debido a su gran eficacia. Sin embargo, su implementación en la mayoría de dispositivos sigue siendo un problema debido a la poca estabilidad que presentan las enzimas fuera de un ambiente biológico. La gran eficacia de la enzima lacasa podría inspirar la creación de compuestos de coordinación con centros catalíticos en los que participan átomos de cobre. El más prometedor de ellos es un compuesto de cobre coordinado con ligandos triazole denominado $[\text{Cu}(\text{Hdatrz})(\text{H}_2\text{O})_2]$, el cual soportado en carbón Vulcan ha demostrado una importante actividad catalítica para la reacción de ORR. Los resultados sobre este compuesto son prometedores, y podrían servir de modelo para la síntesis de nuevos compuestos con mayor actividad y estabilidad. En el presente trabajo se estudiará la actividad del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hdatrz})(\text{H}_2\text{O})_2]$ en diversos entornos químicos y su empleo como catalizador en la reducción de oxígeno

Palabras clave: Reducción de oxígeno, catalizadores, enzimas, pilas de combustible, compuesto de cobre.

ABSTRACT

Oxygen reduction reaction (ORR) is one of the most studied reactions in electrochemistry due, among other things, to its participation in energy conversion devices. It occurs in the cathode of fuel cells, and its kinetics directly affects the efficiency of them. Unfortunately, the ORR kinetics is very slow, and the reaction needs a great activation energy to start. In this way, it is essential to use catalysts with which to accelerate the process. The catalysts that proved to have better catalytic activity for ORR are those based on platinum and other precious metals. These catalysts have some very important disadvantages such as high price or sensitivity to impurities. Solving the price problem is key to the large-scale production of fuel cells. That is why the current challenge focuses on the search for alternative catalysts, which have an electrocatalytic activity similar to platinum, but without these drawbacks.

During the last decades, the use of catalysts for ORR based on copper enzymes, such as laccases, has attracted a lot of attention due to its high efficiency. However, its implementation in most devices is still a problem due to the low stability of enzymes outside a biological environment. The high efficiency of the laccase enzyme could inspire the creation of polymeric coordination compounds with catalytic centers in which copper atoms participate. The most promising among these is a copper compound coordinated with triazole ligands called $[\text{Cu}(\text{Hdatrz})(\text{H}_2\text{O})_2]$, which supported on carbon Vulcan has demonstrated an important catalytic activity for the ORR reaction. The results on this compound are optimistic and could serve as a model for the synthesis of new compounds with greater activity and stability. In the present work, the compound $[\text{Cu}(\text{Hdatrz})(\text{H}_2\text{O})_2]$ will be studied in different chemical environments and its use as a catalyst in the reduction of oxygen

Keywords: Oxygen reduction, catalysts, enzymes, fuel cells, copper compound.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
2	OBJETIVOS	11
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	13
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
6.	CONCLUSIONES	31
7.	BIBLIOGRAFÍA	33

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Pilas de combustible

Una pila de combustible es un dispositivo capaz de llevar a cabo la conversión de energía química de un combustible en energía eléctrica¹. Su origen se remonta al año 1839, con los estudios independientes de Grove y Schoenbein, y desde entonces ha sufrido un gran desarrollo². A diferencia de lo que sucede en una batería, que se agota cuando se acaban los reactivos, en la pila de combustible la energía eléctrica se mantiene siempre y cuando, cada electrodo sea suministrado de los reactivos químicos correspondientes: el cátodo recibe el oxidante y el ánodo el reductor o combustible².

La Figura 1 muestra una pila de combustible típica, en la cual el combustible, en este caso H_2 , es oxidado en el ánodo, liberando protones que atraviesan una membrana o separador; en el cátodo, se lleva a cabo la reducción de oxígeno (ORR) donde participan protones y electrones³.

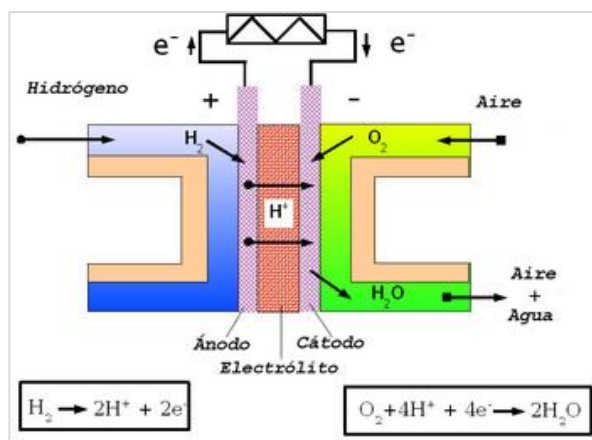


Figura 1. Esquema general de una pila de combustible.

Las pilas de combustible presentan ventajas medioambientales sobre la combustión: por un lado evitan las altas temperaturas causantes de la producción de NO_x , y por otro, se han descrito operando a una eficiencia muy alta (típicamente 50-60%)². La eficiencia de los procesos de combustión está limitada por el ciclo de Carnot y, por lo general, no aumenta mucho más del 20%³. La eficacia de las pilas de combustible (ζ) viene determinada en gran medida por los sobrepotenciales observados en los electrodos, como se puede ver en la Ecuación 1:

$$\zeta = 1 - \frac{\eta_{\text{ánodo}} + \eta_{\text{cátodo}}}{\Delta E^{\circ}} \quad (1)$$

Donde $\eta_{\text{ánodo}}$ y $\eta_{\text{cátodo}}$ son los sobrepotenciales en el ánodo y cátodo, respectivamente, y ΔE° es la diferencia entre los potenciales formales en el ánodo y el cátodo³.

El interés sobre las pilas de combustible ha crecido en las últimas décadas como puede verse en la Figura 2.

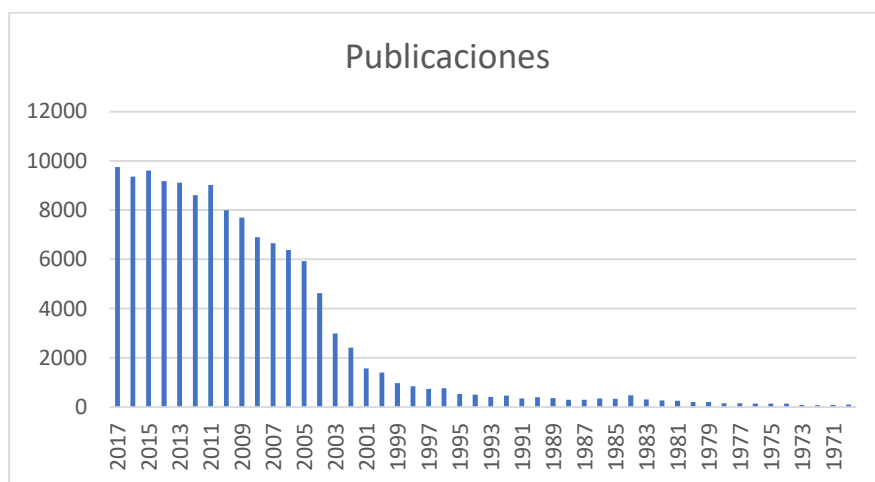


Figura 2. Número de publicaciones que incluyen la frase "fuel cell" (pila de combustible) en el título. Fuente Scopus.

Especial mención merecen las pilas de biocombustible, las cuales son un tipo particular de pilas de combustibles caracterizadas por llevar a cabo la producción de energía eléctrica mediante la oxidación electroquímica en el ánodo de combustibles de naturaleza biomolecular, y la reducción de oxígeno en el cátodo⁴. Los combustibles más empleados para este tipo de pilas han sido históricamente glucosa, metanol, etanol y lactato. Sin embargo, dada la gran variedad de vías metabólicas existentes en los seres vivos es posible oxidar una amplia gama de combustibles como alcoholes, ácidos grasos y carbohidratos¹. Un aspecto interesante de las pilas de biocombustible es que permiten llevar a cabo determinadas aplicaciones muy interesantes como los biosensores; y es que la característica más importante de las pilas de biocombustibles es sin duda su funcionamiento en un entorno biológico, y la generación de energía a partir de materiales biológicos⁴.

La primera pila de biocombustible se remonta a 1912 con los trabajos de Potter¹. Potter utilizó células de levadura en el ánodo para oxidar glucosa, y pese al gran interés despertado en su momento no sería hasta 1960 cuando la pila de biocombustible tendría su verdadero despegue de la mano de Kimble¹, el cual propuso usar enzimas aisladas en

las superficies de los electrodos para lograr la conversión de energía, dando origen a lo que hoy conocemos como pilas o células de combustible enzimáticas¹.

1.2 Catalizadores

El éxito de las pilas de combustible tanto convencionales como “bio”, depende en gran medida de un componente clave como es el catalizador o electrocatalizador⁵. Los electrocatalizadores son sustancias que colaboran en la transferencia de electrones entre el electrodo y los reactivos, y/o facilitan una transformación química⁶. De esta forma aumentan (o disminuyen) la velocidad de una reacción electroquímica y no se consumen en el proceso.

Una pila de combustible enzimática utiliza una o varias enzimas como electrocatalizador, ya sea en el cátodo y ánodo, o solo en uno de los dos electrodos². Además de enzimas, las pilas de biocombustible pueden utilizar otros electrocatalizadores como orgánulos o microorganismos vivos¹. Tradicionalmente se han clasificado a las pilas de biocombustibles de acuerdo a si las enzimas catalíticas estaban dentro o fuera de las células vivas. Si están dentro de las células, el sistema se considera microbiano, y si no, el sistema se considera enzimático⁷. En las últimas décadas se han desarrollado simultáneamente pilas de combustible microbianas y enzimáticas. Mientras que las primeras tienen tiempos de vida mayores y pueden oxidar de forma completa el combustible, presentan bajas densidades de corriente y potencia¹. Por otro lado, las pilas de combustible enzimáticas han demostrado tener mayores densidades de corriente y potencia, pero están limitadas por la oxidación incompleta del combustible y la menor vida activa¹.

En comparación, las pilas de combustible convencionales utilizan como catalizadores nanopartículas metálicas conductoras que funcionan a altas temperaturas en un rango que varía desde 45°C a 150°C⁸. Estos catalizadores tienen la ventaja de presentar una buena estabilidad y una alta actividad en ambientes muy ácidos y/o básicos, aunque presentan problemas de pasivación, con lo que requieren combustibles simples y de alta pureza como hidrógeno o metanol⁸. Cabe recordar que el hidrógeno tiene un costoso almacenaje y su manipulación requiere altas medidas de seguridad. En este sentido, las propiedades catalíticas de las enzimas ofrecen algunas ventajas interesantes sobre estos electrocatalizadores: por un lado son catalíticamente activas en un entorno biológico², y cuando se emplea un electrocatalizador enzimático en el ánodo se ponen a disposición

multitud de combustibles. La enorme selectividad de las enzimas aporta otra ventaja a las pilas de biocombustibles enzimáticas, reflejada principalmente en la capacidad de miniturización, ya que es posible llevar estas pilas a escalas muy pequeñas debido a que no se hace imprescindible separar el combustible del oxidante².

La principal desventaja desde el punto de vista electrocatalítico de las enzimas es su baja eficiencia, definida ésta como la electroactividad por mol de enzima en el electrodo². La máxima corriente electrocatalítica alcanzable en cualquier electrodo depende de la densidad de los sitios activos catalíticos y de la tasa de catálisis por cada sitio activo². Las enzimas por lo general tienen tasas de catálisis relativas muy altas, sin embargo, al ser moléculas de un tamaño considerable la cantidad de sitios activos catalíticos es bajo comparado con los sitios catalíticos de un electrodo convencional². Otra desventaja tiene que ver con la inestabilidad de las enzimas fuera de un ambiente biológico, las proteínas tienen estructuras tridimensionales frágiles frente a los cambios de temperatura y pH, lo que dificulta mantener la actividad catalítica a largo plazo¹. Aunque algunas oxidorreductasas, como la glucosa oxidasa, tienen buena estabilidad en solución, la mayoría de las enzimas deshidrogenasas utilizadas en las pilas de combustible pierden su estructura tridimensional en solución o se desnaturalizan en un período de ocho horas a tres días¹. En la Tabla 1 puede verse un resumen de las ventajas y desventajas más importantes de las enzimas como catalizadores.

Tabla 1. Ventajas y desventajas más importantes de las enzimas como catalizadores. Adaptado de la referencia ².

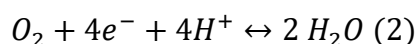
Ventajas	Desventajas
Sobrepotenciales cercanos a cero	Baja densidad de corriente por volumen de catalizador
Las enzimas pueden en teoría renovarse indefinidamente	Tiempo y costo de aislamiento y purificación
Gran especificidad que permite mezclar combustible y oxidante en el mismo compartimiento	Poca estabilidad y rango de temperatura restringido
Oxidación de combustibles biológicos inusuales	Dificultad para lograr un buen acoplamiento al electrodo en algunos casos
Puede usarse en dispositivos desechables y completamente biodegradables	

El desarrollo de catalizadores para pilas de combustible es un foco principal de la búsqueda actual de fuentes de energía, incluidos los catalizadores para la reducción electroquímica de dioxígeno (ORR), que sigue siendo la parte menos eficiente de las pilas de combustible⁹. De hecho, la razón principal por la que las pilas de combustible no exhiben las altas eficiencias teóricas está relacionada con la ORR¹⁰.

1.3 Reducción electroquímica de dioxígeno (O₂)

La electrocatálisis de oxígeno es uno de los temas más estudiados dentro del campo de la electroquímica y la electroecatlisis, debido en parte a su importancia para la conversión y el almacenamiento de energía electroquímica en diversos dispositivos¹¹. Desde la década de los 60 los investigadores ya reconocieron la cinética lenta de la reacción, lo cual presenta un impedimento importante y un desafío para el desarrollo de las pilas de combustible¹⁰. La ORR en soluciones acuosas es altamente irreversible y consiste en múltiples pasos de adsorción/desorción y reacción que incluyen especies que contienen oxígeno como O, OH, O₂⁻, HO₂⁻ y H₂O₂¹¹. La ORR puede ocurrir mediante dos vías principales: la reducción del O₂ por cuatro electrones y la reducción de O₂ por dos electrones. Se prefiere la reducción de cuatro electrones cuando se trata de pilas de combustible debido a que el producto principal que se obtiene es agua. Con la de dos electrones se produce peróxido de hidrógeno, que acelera la degradación de los materiales constituyentes de esas pilas.

En solución acuosa la reducción de O₂ a H₂O a través de cuatro electrones sigue la siguiente ecuación:



$$E^\circ = 1,23 \text{ V}$$

Mientras que la ORR en agua está muy favorecida termodinámicamente con un potencial de reducción reversible de +1.23 V frente al electrodo de hidrógeno reversible (RHE), este potencial rara vez se alcanza y avanza solo a sobrepotenciales significativos (ca.300 mV) incluso con los mejores catalizadores basados en Pt¹². La dificultad para alcanzar esos potenciales es debida a la gran fortaleza del enlace O=O (498 kJ/mol). La activación de este enlace conlleva pues, una cinética lenta¹⁰.

La Figura 3 representa la curva típica del potencial de la pila frente a la corriente para una pila de combustible de hidrógeno/aire. Como se puede observar, no es posible obtener corrientes considerables con voltajes cercanos al valor termodinámico de +1.23 V. De hecho, la corriente observada es débil hasta que el voltaje de la pila no cae por debajo de 1.0 V, por lo que se hace imprescindible una fuerza motriz o sobrepotencial para lograr corrientes razonables.

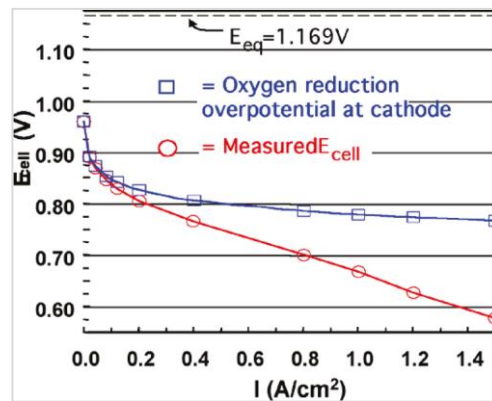


Figura 3. Curva del potencial de la pila frente a la corriente para una pila de combustible de hidrógeno/aire en donde muestra la caída sustancial en el voltaje de la pila a mayores corrientes. Esta caída se relaciona con la disminución de la eficiencia termodinámica. Imagen tomada de ref¹⁰.

La cinética lenta y los altos sobrepotenciales asociados a la ORR requieren el empleo de catalizadores metálicos muy costosos y escasos como el Pt (Figura 4) si se pretende lograr un rendimiento adecuado¹³. Por lo tanto, reducir o eliminar el contenido de Pt en los cátodos de las pilas de combustible sin sacrificar el rendimiento y la durabilidad, es un paso crítico para mejorar la viabilidad comercial de esta tecnología. Un enfoque prometedor para desarrollar catalizadores de bajo coste consiste en intentar imitar el funcionamiento de los sistemas naturales y con ello mejorar sus prestaciones¹⁴.

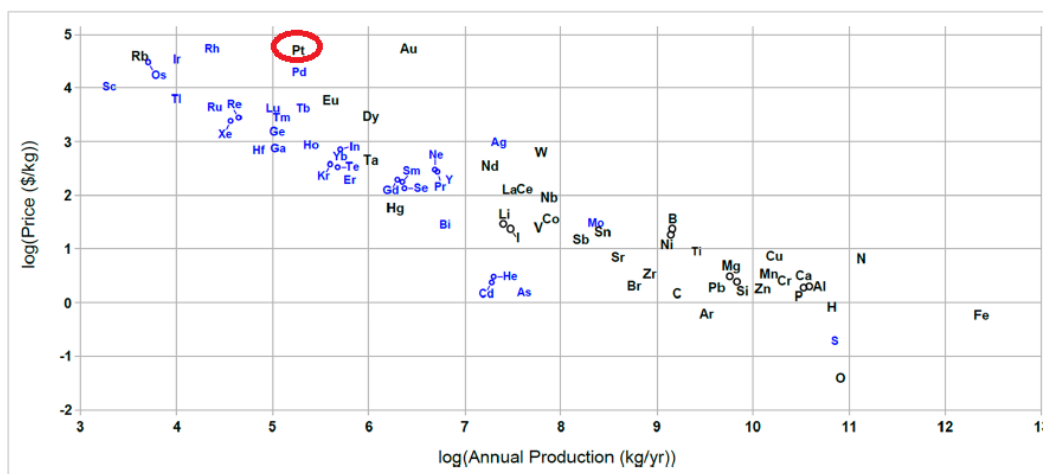


Figura 4. Precio de los elementos (en \$/kg) versus su producción anual (en kg/año). Imagen tomada de ref¹⁵.

1.4 Ingeniería molecular bioinspirada

Una de las consecuencias de la oxigenación de los océanos hace millones de años fue la utilización biológica del cobre (Cu). El oxígeno favorece preferentemente la forma Cu^{2+} que es soluble y por lo tanto biodisponible, con lo que este metal de transición actualmente es omnipresente en la mayoría de los organismos vivos¹⁶. No es de extrañar que los catalizadores de ORR de mayor actividad se encuentren en estructuras que utilizan enzimas multicúpricas¹⁷. Algunas cobre oxidasas, particularmente ciertos tipos de lacasa (Lc) y bilirrubina oxidasa (BO), reducen el O_2 a sobrepotenciales significativamente más pequeños que el Pt, y se han utilizado como catalizadores en el cátodo en pilas de combustible¹².

Desde el punto de vista estructural, la Lc y la BO comparten ciertas características comunes como la presencia de átomos de cobre en distintos entornos moleculares denominados tipo 1, tipo 2 y tipo 3 en relación 1:1:2¹⁸. En la Figura 5 puede verse una enzima Lc soportada en un electrodo de carbón. En estas enzimas el sitio activo para la reducción de O_2 está constituido por tres átomos de Cu de tipo 2 y 3, formando un clúster coordinado con ligandos de histidina². Los electrones se transfieren uno a uno al sitio activo desde un átomo Cu de tipo 1, también denominado centro azul de Cu, ubicado en la parte superior de un “bolsillo” hidrofóbico por donde los sustratos orgánicos se unen y se oxidan². En estas enzimas, se cree que la modulación del estado electrónico del Cu central por coordinación con átomos de nitrógeno (N) es un factor clave para la alta actividad catalítica¹⁴. Por esta razón, numerosos estudios han descrito la síntesis para fines catalíticos de complejos basados en Cu con ligandos de nitrógeno, imitando a las enzimas.

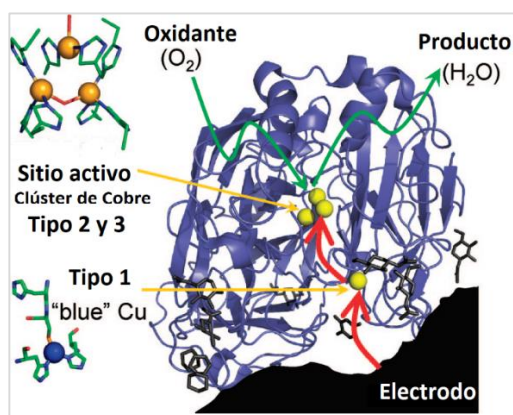


Figura 5. Algunas oxidasas multicúpricas, particularmente ciertos tipos de lacasa (Lc), reducen el O_2 a sobrepotenciales significativamente más pequeños que Pt y se han utilizado como catalizadores en pilas de combustible basadas en enzimas. Imagen tomada de ref².

Uno de los compuestos de este estilo más prometedor, es el complejo de cobre con 3,5-diamino-1,2,4-triazol (Cu-Hdartz) (Figura 6), que soportado sobre negro de carbón ha registrado un potencial de inicio de 0.73 V (vs. RHE) a pH 7 para la ORR. Este valor es el más alto entre los catalizadores basados en Cu reportados hasta la fecha¹⁴. En su estructura presenta unos ligandos puente de tipo azol, además de otros ligandos débilmente coordinados como agua o sulfato que podrían proporcionar estabilidad a la molécula. Destacables también son sus dos centros metálicos de Cu, cuya separación es muy similar a la de la Lc (aproximadamente 3.5 Å) y se cree que juegan un papel importante para unir y activar el O₂¹⁴. Mediciones de susceptibilidad magnética del complejo soportado sobre carbono reflejaron un emparejamiento de espín entre estos centros de Cu, demostrando así la presencia de sitios multicúpricos en el electrodo, como los que se observan en la Figura 6, aunque de momento se necesitan más pruebas experimentales para confirmar si estos sitios son activos o no para la ORR^{19,17}. Algunos estudios, sin embargo, podrían sugerir que efectivamente sí lo son. Por ejemplo, un examen de la actividad de reducción de O₂ con (Cu-Hdartz) en presencia de varios aniones, y sustancias que han demostrado ser capaces de formar complejos de coordinación con el Cu (fluoruro de sodio, tiocianato de potasio y etanotiol) mostró que, con aquellas moléculas con las que Cu podía formar complejos existía una disminución significativa en la actividad de reducción de O₂ (hasta ~ 200 mV de disminución en el potencial de inicio), esta disminución no fue reportada con azida de sodio la cual no forma complejos con el Cu, lo que sugiere la existencia de un sitio activo en el que participa el Cu (II) con los ligandos Hdartz y SO₄²⁻¹⁹.

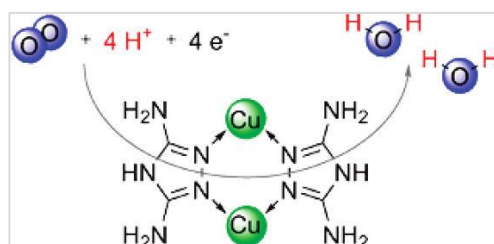


Figura 6. Esquema de la ORR en el dímero de cobre formado por un ligandos 3,5-diamino-1,2,4-triazol (Hdartz) que unen dos centros de cobre. El espaciado típico Cu ... Cu es 3.5. El agua ligada se omite. Imagen tomada de ref¹⁰

En condiciones básicas el catalizador Cu-Hdartz ha demostrado un comportamiento tan bueno, como para incluso soportar una comparación con Pt²⁰. En la Figura 7 puede verse una comparación entre tres catalizadores de uso común y el Cu-Hdartz en un entorno alcalino (pH 14). Aunque las partículas de Pt en carbono son más activas que los

otros catalizadores comparados, la muestra de Cu-Hdatrz ocupa el segundo lugar y es considerablemente mejor que la plata (Ag), un material que ya ha sido utilizado previamente en aplicaciones de pilas de combustible alcalinas²⁰. Si se compara la potencia de pico generada por átomo de metal entre el compuesto de Cu-Hdatrz y el Pt puede verse que el compuesto es bastante mejor que el Pt (Figura 8).

La investigación de la naturaleza química de Cu-Hdatrz en distintas condiciones de reacción nos dará información muy valiosa sobre las actividades de ORR, y facilitará de forma notable el desarrollo de catalizadores de ORR bioinspirados.

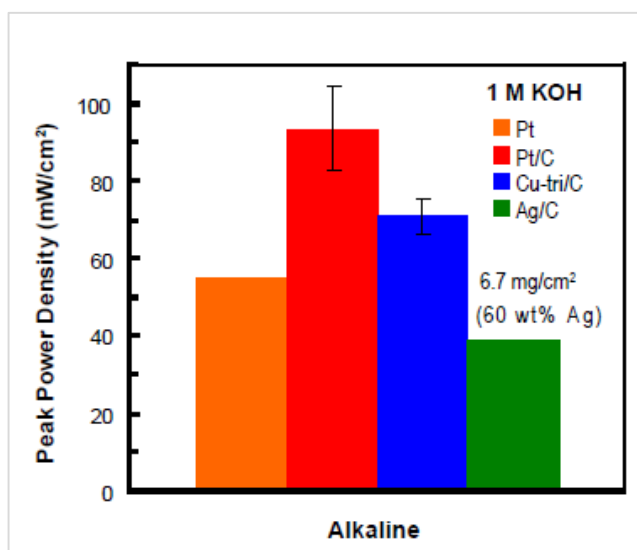


Figura 7. Comparación de la máxima densidad de potencia de cuatro catalizadores diferentes. La carga de Pt/C es de 2mg/cm². Imagen tomada de ref ²⁰.

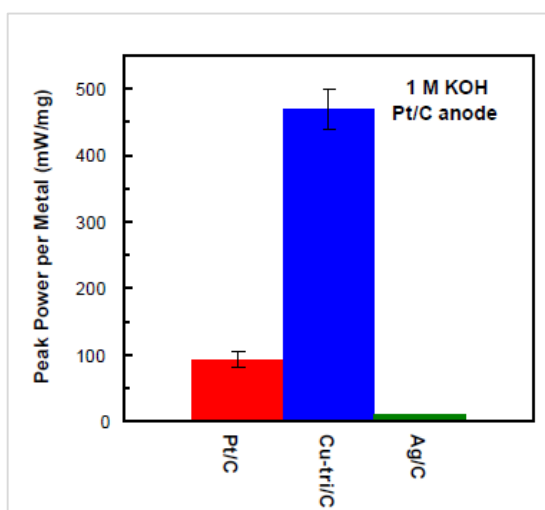


Figura 8. Comparación de las densidades máximas de potencia por átomo de metal para tres catalizadores ORR diferentes. Imagen tomada de ref ²⁰.

2 OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo de fin de grado es adquirir los conocimientos básicos sobre el funcionamiento de las pilas de combustible, así como comprender los mecanismos de la reacción de reducción de oxígeno (ORR), sus limitaciones y los parámetros que afectan a su velocidad. Además de estudiar las características del complejo $[\text{Cu}(\text{Hdatrz})(\text{H}_2\text{O})_2]$ en distintos entornos químicos y su empleo como catalizador en la reducción de oxígeno. Esta comprensión podría ayudar al desarrollo de nuevos catalizadores bioinspirados, compatibles en entornos biológicos, de bajo coste y libres de platino u otros metales preciosos.

De forma más general, otro objetivo sería familiarizarse con una de las técnicas más importantes en la investigación en electroquímica como es la voltamperometría cíclica con electrodo de disco giratorio.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos: CH₃COOH (99,7%, Química de Montcada), H₃PO₄ (85%, Merck), H₃BO₄ (99,5%, Sigma-Aldrich), NaClO₄ (98,2%, Alfa Aesar), NaOH·H₂O (99,99%, Merck), 3,5-Diamino-1,2,4-triazole (98%, Sigma-Aldrich), Nafion® (Sigma-Aldrich), de Na₂HPO₄ (99,99%, Merck) y NaH₂PO₄ (99,99%, Merck), Carbón Vulcan XC 72R, Cu(SO₄)₂ · 5 H₂O (≥98.0%, Sigma-Aldrich). Toda el agua usada fue purificada por ósmosis inversa e intercambio iónico hasta una resistividad de 18,2 MΩ cm a 25°C en un sistema de purificación Elga. El pH de todas las soluciones usadas en los estudios electroquímicos fue determinada a la temperatura en la que se llevaron a cabo las mediciones.

3.2 Soluciones

3.2.1 Preparación del búfer Britton–Robinson

El tampón Britton-Robinson es un tampón de pH "universal" utilizado para el rango pH 2 a pH 12. Se ha preparado con una mezcla de CH₃COOH (0,04 M), H₃PO₄ (0,04 M), H₃BO₄ (0,04 M) y NaClO₄ (0,1 M) y el pH fue ajustado con NaOH (0,1 N).

3.2.2 Preparación búfer fosfato 0,1 M pH = 7

Se ha preparado con una mezcla de Na₂HPO₄ (0,04 M) y NaH₂PO₄ (0,03 M).

3.3 Experimentos electroquímicos:

Las medidas electroquímicas fueron llevadas a cabo usando el software registrador eDAQ Chart y un potencióstato acoplado a un generador de funciones EG&G. En el compartimiento central de la celda electroquímica de vidrio Pirex se colocó el electrodo rotatorio de carbón vítreo. También se colocó el contra electrodo, un hilo fino (0,8 mm) de platino. El compartimiento central se conectó vía Luggin al electrodo reversible de hidrógeno (RHE). Para los experimentos con temperatura controlada, la celda electroquímica fue cubierta con una chaqueta termostática por la que fluía agua a la temperatura deseada. El O₂ fue suministrado a la solución en la celda electroquímica durante 5 minutos antes de cada experimento para las medidas de actividad en la ORR. La densidad de corriente en cada gráfico fue normalizada con respecto al área geométrica del electrodo (área = 0,1979 cm²).

3.4 Síntesis de electrocatalizador

3.4.1 Síntesis del complejo [Cu (Hdatrz) (H₂O)₂] - soportado en carbón Vulcan

Se pesaron 0,25 g de Carbón Vulcan XC 72R y 0,05 g de Cu(SO₄)₂ · 5 H₂O. Se combinaron y agitaron en ultrasonido con 5mL de agua para formar una suspensión viscosa. Recomendable el uso de una varilla para lograr una mezcla totalmente homogénea. A esta suspensión se le añadió gota a gota una solución de 3,5-diamino-1,2,4-triazol (0,04 g en 2,5 mL de agua). La mezcla se agitó durante 18h, los sólidos se recogieron por filtración al vacío, se secó a vacío durante 3 horas a 90°C, y finalmente se pulverizó con un mortero. El polvo recogido se guardó en frascos de vidrio correctamente cerrados.

3.4.2 Preparación blanco

Se pesaron 0,25 g de Carbón Vulcan XC 72R y 0,05 g de Cu(SO₄)₂ · 5 H₂O. Se combinaron y agitaron en ultrasonido con 5mL de agua para formar una suspensión viscosa. La mezcla se agitó durante 18h, los sólidos se recogieron por filtración al vacío, se secó a vacío durante 3 horas a 90°C, y finalmente se pulverizó con un mortero. El polvo recogido se guardó en frascos de vidrio correctamente cerrados.

3.5.1 Modificación del electrodo

Para la caracterización electroquímica se preparó una tinta catalizadora con el complejo [Cu(Hdatrz)(H₂O)₂] depositado en carbón Vulcan y agua, en concentración (1,0 mg/mL), y la cual se le añadió Nafion (4 ml/mL). La mezcla se agitó con ultrasonidos durante 10 minutos. Para llevar a cabo las mediciones se depositó una gota de 20 mL de esta tinta sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo pulido con alúmina (0.05 m) y secado bajo una corriente de Ar. El flujo de Ar se ajustó por ensayo y error hasta una distribución uniforme del catalizador en toda la superficie del electrodo. Antes de depositar la gota conviene limpiar el electrodo con ultrasonidos para eliminar los restos de alúmina generados durante el pulido.

3.5.2 Preparación tinta blanco

Se preparó una tinta blanco con el blanco mencionado anteriormente y agua, en concentración (1,0 mg/mL), y se le añadió Nafion (4 ml/mL). La mezcla se agitó con ultrasonidos durante 10 minutos. Para llevar a cabo las mediciones se depositó una gota

de 20 mL de esta tinta sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo pulido con alúmina (0.05 m) y se secó bajo una corriente de Ar.

3.6 Limpieza del material

Todo el material utilizado se dejó al menos unas 24 horas sumergido en KMnO_4 con el fin del oxidar todo tipo de impurezas. La disolución de KMnO_4 es recuperada, y se neutralizan los restos, que puedan haberse depositado sobre el vidrio, principalmente los restos de MnO_2 , con una solución de agua al 1% de H_2O_2 ligeramente acidificada con H_2SO_4 . Una vez neutralizados los restos, se enjuagó cuidadosamente todo el material con agua, y se hirvió al menos unas tres veces para facilitar la disolución de las impurezas restantes.

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.1 Medida de actividad ORR basada en electrodo de disco rotatorio

Teniendo en cuenta la baja solubilidad del O_2 ($1.26 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) en soluciones acuosas, se recomienda el empleo de métodos basados en el transporte convectivo/forzado de reactivos para estudiar la actividad de la ORR¹¹. En este trabajo se ha estudiado la ORR en condiciones hidrodinámicas usando un electrodo de disco rotatorio (RDE) para inducir la convección forzada dentro de la celda electroquímica.

El RDE es uno de los pocos sistemas convectivos cuyas ecuaciones hidrodinámicas y de difusión convectiva se han resuelto rigurosamente para el estado estacionario²¹. Este electrodo es relativamente simple de construir, y consiste en un disco del material electródico incrustado en una varilla aislante, generalmente hecha de teflón, resina epoxi u otro plástico. La varilla está unida directamente a un eje rotatorio. Cuando el RDE gira dentro de un gran volumen de solución, se establece un patrón de flujo bien definido: el electrodo actúa como una bomba succionadora que tira de la solución verticalmente hacia el disco, girando y luego arrojándola hacia afuera²², como se ilustra en la Figura 9. De esta forma además, se consiguen densidades de corriente más altas debido al medio de transporte adicional²².

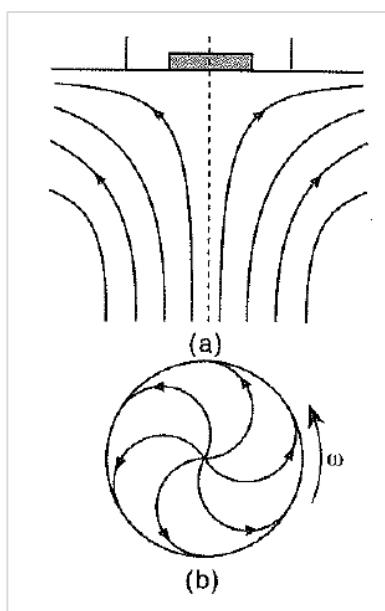


Figura 9. Diagrama esquemático de los patrones de flujo creados por el electrodo de disco giratorio. (a) Vista desde el lado que muestra cómo se bombea la solución hacia el disco, y luego es arrojada hacia afuera. (b) Flujo de solución cerca de la superficie del electrodo, vista desde abajo. Imagen tomada de ref ²².

Este trabajo se utilizó un RDE en configuración de tres electrodos como se muestra en la Figura 10. La tinta catalizadora se depositó en el disco de carbono vítreo integrado, como se ha descrito en el procedimiento experimental.

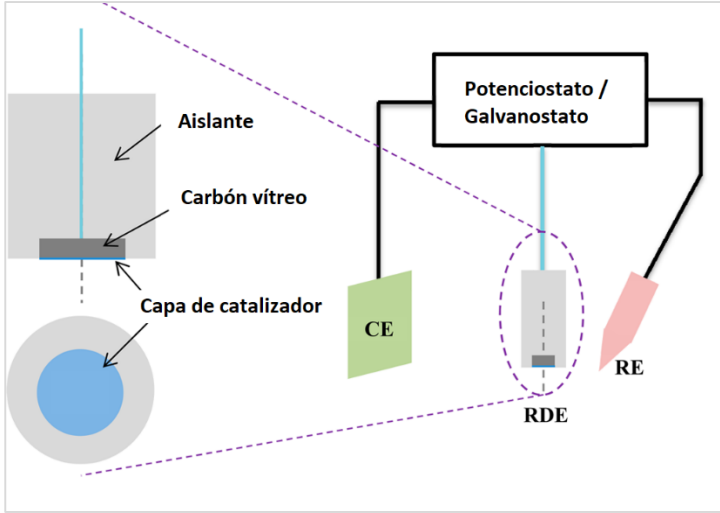


Figura 10. Esquema de un electrodo de disco rotativo (RDE) en configuración de tres electrodos. CE y RE son acrónimos de contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente. Imagen tomada de ref ¹¹.

Cuando se representa la corriente vs. potencial se obtienen curvas denominadas voltamperogramas cíclicos, los cuales son una función dependiente del tiempo y de diversos parámetros físicos y químicos del electrodo. La Figura 11 muestra una curva de polarización RDE para ORR típica, en la cual se muestran algunos indicadores del rendimiento de la cinética de reacción: potencial de inicio (E_{onset}), potencial de semionda ($E_{1/2}$), sobrepotencial (η_j) y densidad de corriente límite de la difusión (j_L). Las propiedades electroquímicas e hidrodinámicas del RDE se correlacionan con la ecuación de Koutecký-Levich (K-L)

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_L} + \frac{1}{j_K} = \frac{1}{0.62nFC_0(D_0)^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}} + \frac{1}{nFkC_0} \quad (2)$$

donde j_K es la densidad de corriente limitante cinética, ω es la velocidad angular en rad/s, n es el número de electrones transferidos, C_0 y D_0 son la concentración global y el coeficiente de difusión de O_2 en el electrolito, v es la viscosidad cinemática del electrolito, y k es la constante de velocidad de transferencia de electrones. n y k se pueden obtener a partir de la pendiente y la intersección de la ecuación K-L, respectivamente ¹¹.

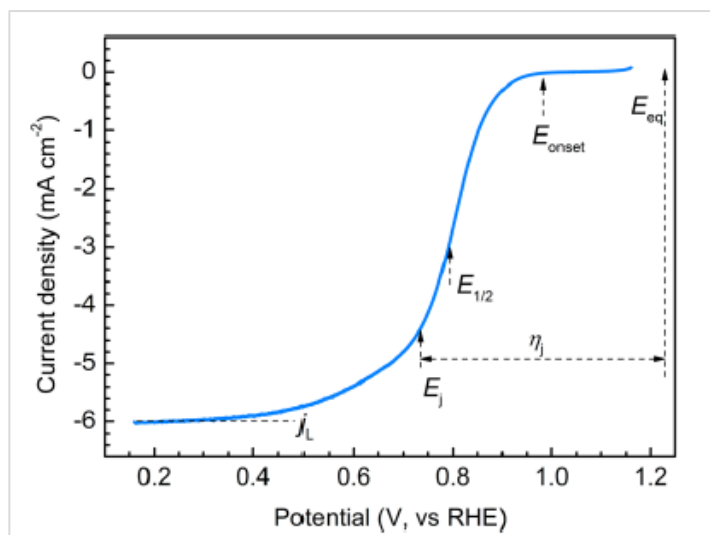


Figura 11. Curva de polarización de ORR típica de Pt/C recogida del sistema RDE con velocidad de rotación de 2000 rpm. Imagen tomada de ref ¹¹.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Velocidad de rotación

En la Figura 12 se puede observar que las curvas presentan una región en la cual se alcanza un valor constante de la densidad de corriente, que se conoce como densidad de corriente límite (j_l). La densidad corriente, en este caso catódica, aumenta con la velocidad de rotación de electrodo. Estos fenómenos electroquímicos están gobernados por la transferencia de masa en la capa de difusión la zona inmediata a la superficie del electrodo. Esta superficie al verse disminuida por efectos de rotación, facilita el transporte de las especies que se difunden hacia el electrodo. En vista a estos resultados se decidió trabajar a una velocidad de 1600 rpm por alcanzarse a esa velocidad la densidad de corriente límite.

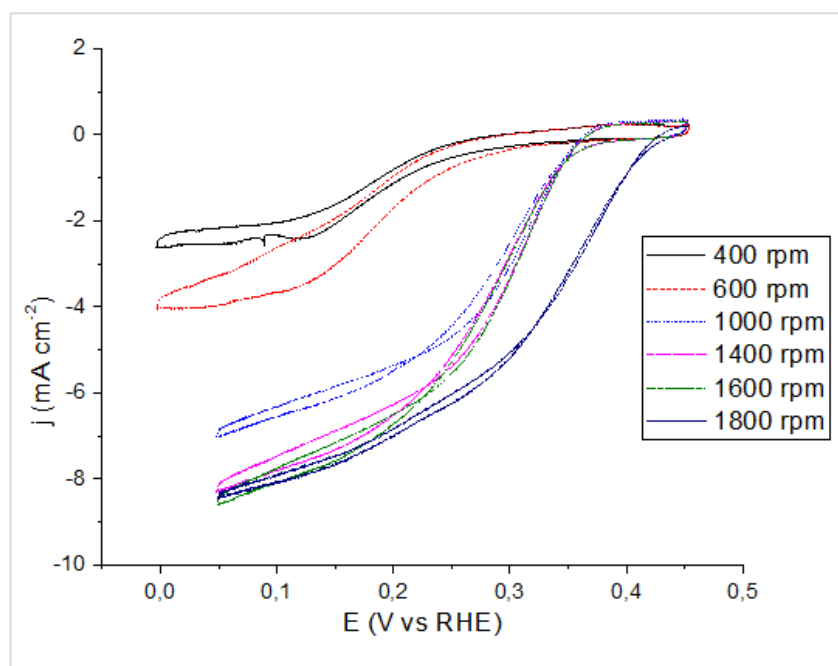


Figura 12. Curvas de corriente vs. potencial para la reducción de O_2 en [Cu-Hdatrz]/Vulcan en solución búfer de fosfato sódico 0,1 M, pH 7 a 25°C diferentes valores de velocidad de rotación del electrodo de carbón vítreo. Velocidad de escaneo: 20 mV s^{-1} .

5.2 Actividad del catalizador

La Figura 13A muestra un voltamperograma cíclico para la ORR catalizada con [Cu-Hdatrz]/Vulcan. Los experimentos fueron realizados a 25°C en una solución tampón de pH 7 recién preparada, registrados a 20 mV s^{-1} y utilizando un electrodo rotatorio de carbón vítreo a 1600 rpm. El catalizador [Cu-Hdatrz]/Vulcan depositado sobre el

electrodo produjo una onda catódica con un potencial de inicio de +0.86 V y una corriente máxima de 3,49 mAcm⁻². Tal onda catódica no se observó en ausencia de O₂. En la figura 13B se compara un voltamograma, registrado en las mismas condiciones, en una solución saturada de O₂, con la curva producida sin [Cu-Hdatrz]/Vulcan (Figura 13B, blanco). En el segundo caso se aprecia una onda de reducción de O₂ no catalizada por [Cu-Hdatrz]/Vulcan la cual aparece a un potencial de inicio de +0,35 V. Estos resultados indican que el compuesto [Cu-Hdatrz]/Vulcan inmovilizado sobre el electrodo de carbón vítreo funciona como un electrocatalizador eficiente para la reducción de O₂.

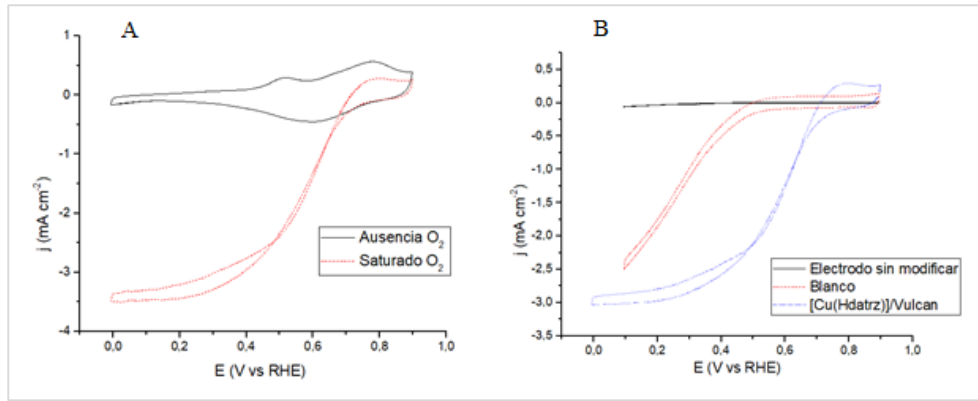


Figura 13. Curvas de corriente vs. potencial para la reducción de O₂ en [Cu-Hdatrz]/Vulcan en solución búfer de fosfato sódico 0,1 M, pH 7 a 25°C. Frecuencias de rotación: 1600 rpm. Velocidad de escaneo: 20 mV s⁻¹.

5.3 Efecto del pH

La catálisis es suficientemente estable como para ser evaluada en un amplio rango de pH. En la Figura 14 se aprecian las curvas de corriente versus sobrepotencial (η) obtenidas a una velocidad de rotación de 1600rpm en solución saturada de oxígeno. El sobrepotencial se ha calculado de la siguiente forma:

$$\eta = E - E_{ref} = E_{vs. RHE} - E'_{eq vs. RHE} \quad (3)$$

Donde:

$$E'_{eq vs. RHE} = E_{eq} - E_{ref} \quad (4)$$

$$E_{eq} = E_{O_2}^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{H^+}^4}{\rho_{O_2}} = E_{O_2}^{\circ} - 0,059 \text{ pH} \quad (5)$$

$$E_{ref} = E_{H^+ - H_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = 0 - 0,059 \text{ pH} \quad (6)$$

Por lo que:

$$\eta = E_{vs. RHE} - E_{O_2}^{\circ} \quad (7)$$

La ventaja de usar un RHE es que permite tener en cuenta el desplazamiento del potencial de equilibrio al variar el pH. A priori, no se esperaría que las curvas se movieran frente al RHE, pues la reacción global implica $4 e^-$ y $4 H^+$ por lo que la ley de Nernst predice que el potencial de equilibrio se mueve igual que el RHE. Sin embargo, en la Figura 14 sí que se observa un desplazamiento. En la misma figura, también se puede observar una variación del corriente límite con el pH, esta variación puede deberse probablemente a una variación del área activa a la hora de aplicar la tinta catalítica sobre el electrodo en cada caso.

Estas curvas han sido obtenidas en disoluciones de distinto pH en un rango que va desde pH 2 a pH 13. La actividad catalítica se mantiene en todo este rango lo que supone una clara ventaja sobre las enzimas, las cuales sufren procesos de desnaturalización a pH muy ácidos o muy alcalinos.

En la Figura 15 se ha representado el potencial de semionda " $E_{1/2}$ ", que se define como el potencial al cual la intensidad de corriente es la mitad, frente al pH. Como se puede ver, el $E_{1/2}$ aumenta linealmente a razón de 40 mV por unidad de pH. Este valor es muy parecido a los 30 mV encontrados en la bibliografía¹⁷. Los 40 mV son, en valor absoluto, equivalentes a la mitad de los -60 mV predichos por la ecuación de Nernst para la reacción que implica la transferencia de un ion H^+ por electrón¹⁷. Sería razonable pensar que el paso que determina la velocidad involucra la transferencia de dos electrones, y un ion H^+ , lo cual concuerda con la reducción de dos centros Cu(II) y la protonación análoga de un ligando puente OH u O_2 o con la reducción de O_2 a un intermedio hidroperoxo (HOO^-).

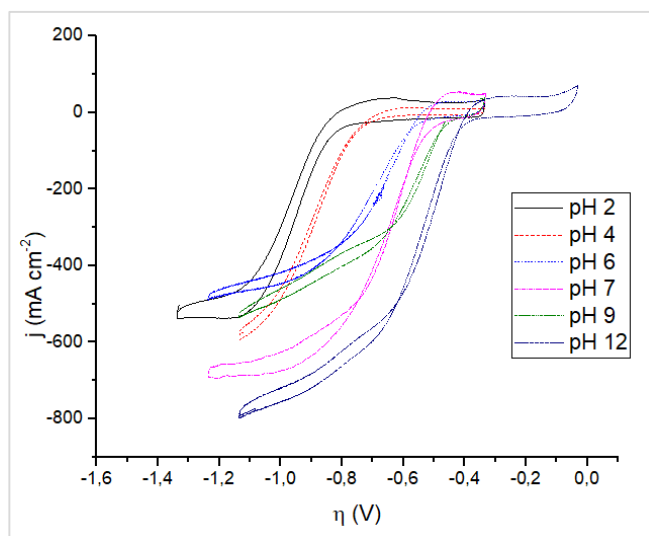


Figura 14. Curvas de corriente vs. potencial para la reducción de O_2 en [Cu-Hdatrz]/Vulcan en solución búfer Britton–Robinson, pH ajustado con NaOH (0,1 N), a 25°C, y saturado en O_2 . Frecuencias de rotación: 1600 rpm. Velocidad de escaneo: 20 mV s^{-1} .

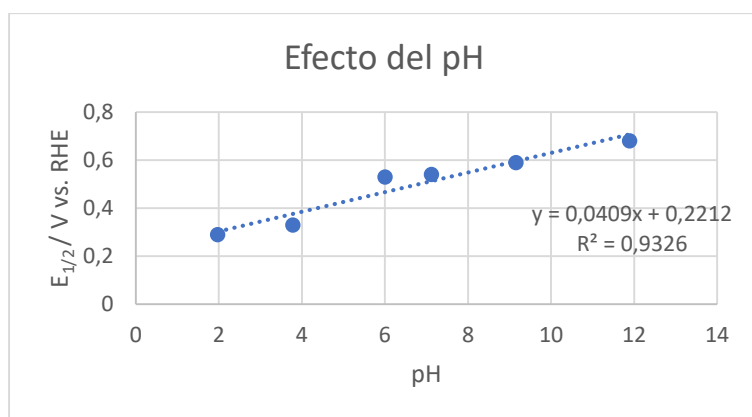


Figura 15. Potenciales de semionda para la reducción de O_2 ocurre en electrodos modificados con [Cu (Hdatrz)]/Vulcan en disolución de pH variable y un ajuste lineal (409) mV por unidad de pH.

A pH 12 se alcanza un potencial de inicio de 0,88 V (frente RHE) lo que representa un sobrepotencial de 0,39 V. Este valor es uno de los más bajos encontrados en la bibliografía para compuestos de cobre, a este o cualquier otro pH. Esto convierte al compuesto [Cu-Hdatrz] en uno de los electrocatalizadores más prometedores.

5.4 Estabilidad del compuesto

Otro aspecto interesante del compuesto [Cu-Hdatrz]/Vulcan es que presenta una buena estabilidad a 25°C y pH = 7, como se puede observar en la Figura 16. La tinta depositada en el electrodo se mantuvo bajo ciclado de potencial entre 0,1 V y 0,9 V durante 50 minutos sin que se apreciara una disminución de la actividad catalítica. Esto supone una ventaja frente a los catalizadores enzimáticos cuya estabilidad tiende a no mantenerse en el tiempo. A temperaturas mayores, la estabilidad empeora. A 50°C y pH = 7 (Figura 17) se puede apreciar una disminución importante de la corriente con el paso del tiempo. Incluso a temperaturas relativamente bajas como 35°C y pH = 7 (Figura 17) la actividad catalítica disminuye notablemente en tiempos relativamente cortos.

Durante los experimentos de estabilidad a largo plazo, destacan dos aspectos importantes: el primero es que el compuesto sintetizado y almacenado en un bote de cristal a temperatura ambiente no pierde actividad incluso pasado varios meses; la segunda es que hubo evidencia visible de la degradación mecánica de la tinta sobre el electrodo cuando ésta llevaba más de 15 días preparada y almacenada en los botes. Es decir que, el compuesto sintetizado puede almacenarse mucho tiempo, sin embargo, la tinta del compuesto no. Como la tinta contiene, además de [Cu-Hdatrz]/Vulcan, agua y Nafion se podría sospechar que lo que realmente se está degradando o alterando es el

Nafion. Esto último también explicaría la falta de sujeción al electrodo para las tintas que han estado almacenadas largo tiempo, ya que es el Nafion el encargado de ello.

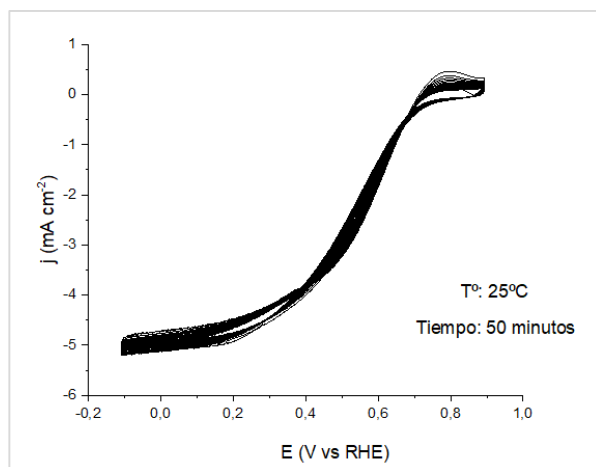


Figura 16. Reducción de O_2 en un electrodo rotatorio modificado con $[Cu(Hdatrz)]$ / Vulcan, en solución búfer de fosfato sódico 0,1 M, pH 7 a 25°C. Frecuencias de rotación: 1600 rpm. Velocidad de escaneo: 20 mV s^{-1} .

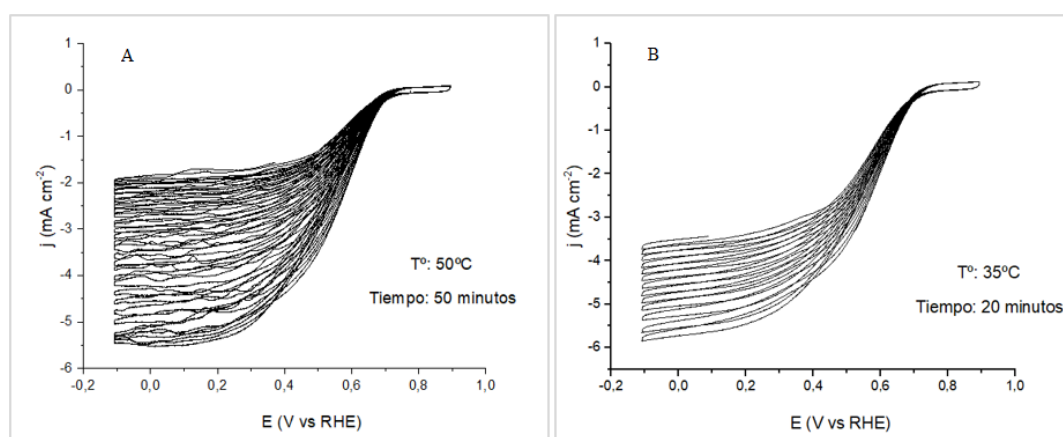


Figura 17. Reducción de O_2 en un electrodo rotatorio modificado con $[Cu(Hdatrz)]$ / Vulcan, en solución búfer de fosfato sódico 0,1 M, pH 7 a distintas temperaturas: A) 50°C; B) 35°C. Frecuencias de rotación: 1600 rpm. Velocidad de escaneo: 20 mV s^{-1} .

5.5 Velocidad de barrido

Los estudios voltamperométricos se realizaron en una solución tampón de fosfato pH = 7 a diferentes velocidades de barrido, desde 5 mV s^{-1} a 200 mV s^{-1} en ausencia de O_2 (Figura 18). La motivación de este estudio es la de distinguir los procesos de adsorción de los procesos dominados por la difusión. También se pretende estudiar la cinética de la reacción mediante la variación del potencial de pico. Para la determinación del máximo de pico i_p , se trazaron líneas bases para valores de corriente catódica como la que se muestra en la Figura 19 para cada velocidad de barrido.

En la representación del $\text{Log } i_p$ vs. $\text{Log}(v)$ se obtiene como resultado una pendiente de 0,54 como se puede comprobar en el Figura 20. Este valor es muy cercado a 0,5 lo que indica que el proceso estudiado está controlado por difusión. En las reacciones reversibles los procesos que están controlados por difusión son a la vez función del gradiente de concentración entre el seno de la disolución y la superficie del electrodo. En estos casos se cumple la siguiente ecuación:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D_0^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad (8)$$

Donde C = concentración, A = área del electrodo, D_0 = coeficiente de difusión, V = velocidad de barrido, n = número de electrones y i_p = intensidad de pico.

Mediante la relación logarítmica de la ecuación anterior se obtiene:

$$\text{Log } i_p = \text{Log}(k) + \frac{1}{2} \text{Log}(v) \quad (9)$$

Es decir que en para un proceso controlado por difusión la pendiente de $\text{Log } i_p$ vs. $\text{Log}(v)$ es igual a 0,5.

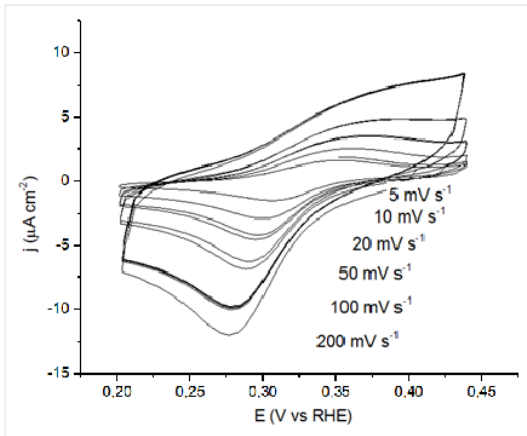


Figura 18. Electrodo rotatorio modificado con $[\text{Cu}(\text{Hdatz})]$ / Vulcan, en solución búfer de fosfato sódico 0,1 M, pH 7, en ausencia de O_2 . Frecuencias de rotación: 1600 rpm.

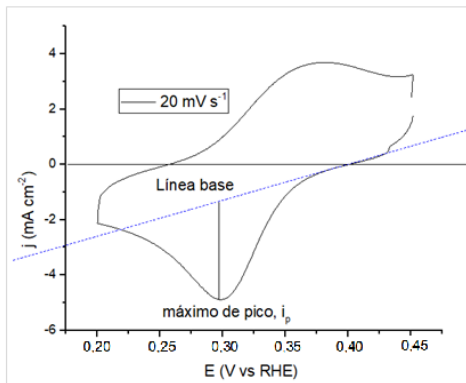
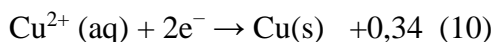


Figura 19. Líneas base para corriente catódica para una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} .

En la Figura 18 se puede observar que el potencial del pico anódico no cambia con la velocidad de barrido, el catódico sí que lo hace. El valor de potencial en el máximo de pico catódico en el barrido de 20 mV s^{-1} es aproximadamente $+0,30 \text{ V}$. Este valor es parecido a los potenciales de reducción del Cu^{2+} a Cu (Ecuación 10).



Con lo que se puede pensar que el fenómeno que está ocurriendo es la reducción de $\text{Cu}(\text{II})$ a $\text{Cu}(\text{I})$. En este caso la especie que difunde podría ser un contra ión necesario para neutralizar la carga.

En la Figura 20, se observa una desviación de la linealidad en el intervalo, debida probablemente a fenómenos de adsorción o de electrólisis de capa fina, los cuales se ponen de manifiesto a velocidades altas de barridos. La gráfica presenta una desviación del origen.

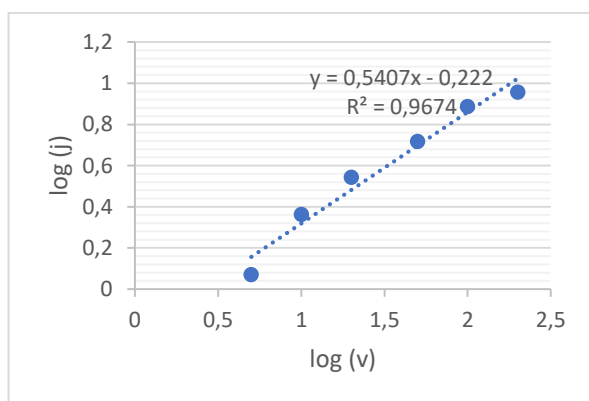


Figura 20. Representación del $\text{Log } i_p$ vs. $\text{Log}(v)$. Electrodo rotatorio modificado con $[\text{Cu}(\text{Hdatrz})]/\text{Vulcan}$, en solución búfer de fosfato sódico $0,1 \text{ M}$, $\text{pH } 7$, en ausencia de O_2 . Frecuencias de rotación: 1600 rpm .

5.6 Determinación de energía de activación aparente de Arrhenius.

No se ha encontrado en la bibliografía el mecanismo para la reducción de oxígeno con este compuesto, pero es lógico pensar que la reacción estudiada implica a unos cuantos electrones (es decir es multieletrónica) en varios pasos. Para aquellos casos en los que el mecanismo es complejo, lo que se obtiene por el método que se describirá a continuación, es una energía de activación aparente, que probablemente sea una combinación de las energías de activación de las diversas etapas elementales del mecanismo.

Todas energías de activación aparentes experimentales, E_{aap} , para la reacción de reducción de oxígeno con el compuesto $[\text{Cu-Hdatrz}]/\text{Vulcan}$ fueron evaluadas a

potenciales de electrodo fijos, U , utilizando la ecuación de Arrhenius sacada de la referencia ²³ para representar $\log i$ frente a $1/T$, de cuya pendiente se puede despejar Ea_{ap} .

La ecuación de Arrhenius es:

$$\left(\frac{\partial \log(i)}{\partial (1/T)}\right)_U = \frac{Ea}{2,30 R} \quad (11)$$

Reordenando:

$$\log(i)_U = \log A - \frac{Ea_U}{2,30 RT} \quad (12)$$

Donde i es la densidad de corriente cinética, T es la temperatura, R la constante de los gases ideales, A es el factor preexponencial, U es el potencial y Ea_U es la energía de activación.

En la Figura 21 se pueden observar las curvas de reducción de oxígeno en un electrodo rotatorio [Cu(Hdatrz)]/Vulcan a distintas temperaturas. Se han tomado tres potenciales fijos (-0,2V, -0,35 V y -0,4 V) y se ha representado $\log j$ vs. $1/T$ (Figura 22) dando como resultado una pendiente media de 2150,23 K. De esta forma se obtiene Ea_{ap} con un valor de 41,09 kJ mol⁻¹. En la referencia ²³ se han calculado energías de activación aparente de Arrhenius para algunos de los mejores catalizadores utilizados actualmente. Así pues, se obtuvieron valores de 21 kJ mol⁻¹ para Pt/C, 24 kJmol⁻¹ para Pt₃Ni/C, 25 kJ mol⁻¹ para Pt₃Co / C, y 24 kJ mol⁻¹ para PtCo/DO, todas ellas en ácido perclórico 0.1 M a 0.93 V. También se ha encontrado una Ea para una lacasa del hongo *Trametes villosa* (TviL) para la reacción de ORR de 22 kJ mol⁻¹ ²⁴. Como se puede comprobar, la energía de activación del compuesto [Cu(Hdatrz)] prácticamente dobla todos estos valores, así que en lo que respecta a la energía de activación aparente, este compuesto no parece mejorar a los electrocatalizadores ya existentes.

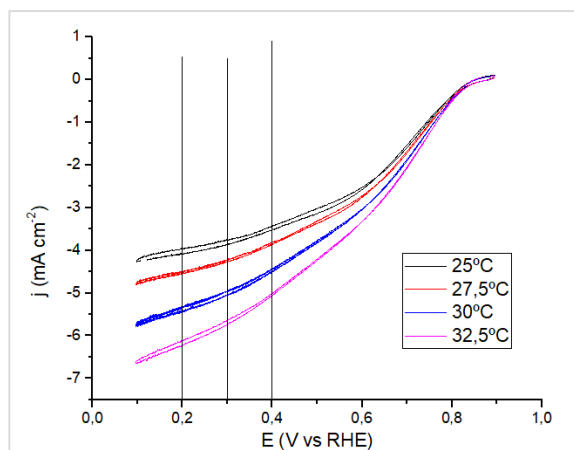


Figura 21. Reducción de O_2 en un electrodo rotatorio modificado con $[Cu(Hdatrz)]$ / Vulcan, en solución búfer Britton–Robinson, pH 12, ajustado con NaOH (0,1 N). Frecuencias de rotación: 1600 rpm. Velocidad de escaneo: 20 mV s^{-1} .

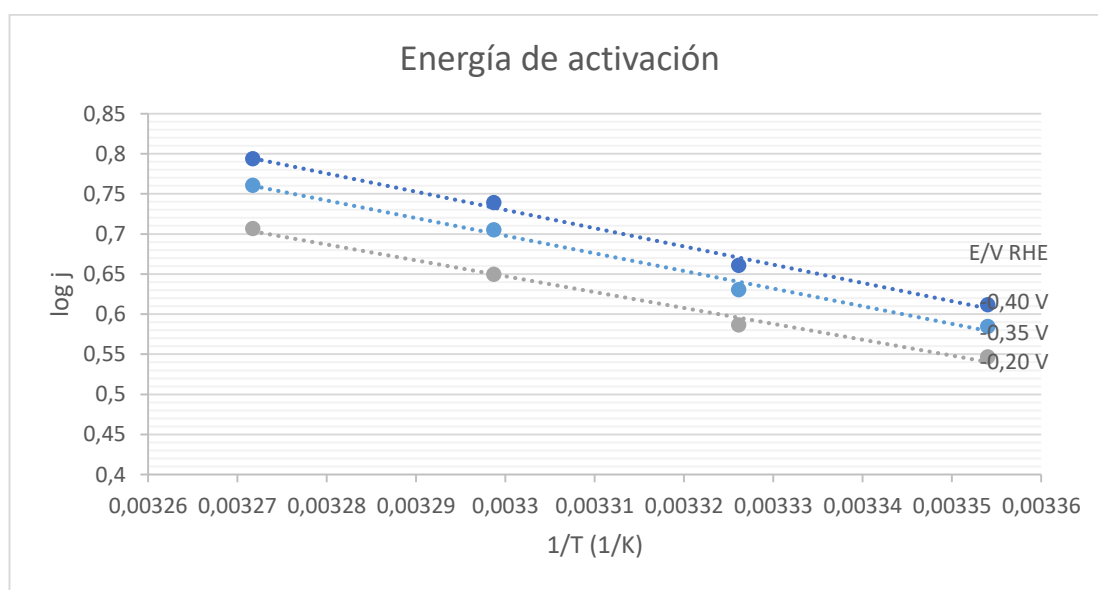


Figura 22. Representación $\log j$ vs $1/T$ para tres potenciales distintos: $-0,40\text{ V}$, $-0,35\text{ V}$ y $-0,2\text{ V}$. La pendiente de la recta partido R da la energía de activación aparente de Arrhenius.

5.7 Tiempo de síntesis.

Se ha pretendido reducir el tiempo de síntesis del complejo $[Cu(Hdatrz)(H_2O)_2]$ depositado en carbón Vulcan. La etapa que más tiempo requiere es la del proceso de agitación durante la síntesis que dura aproximadamente 18 horas. Se ha probado reducir este tiempo drásticamente sintetizando el complejo de la forma ya descrita en el apartado 3.2. pero llevando a cabo una agitación de tan solo una hora. En la Figura 23 pueden verse los experimentos realizados a 25°C en una solución tampón de pH 7 recién preparada y saturada en oxígeno, en la que se observa la curva producida por la tinta de 18 horas y la de 1 hora. En ambas se observa una onda catódica con un potencial de inicio de $+0.86\text{ V}$.

Se aprecia en ambas una actividad catalítica similar. Si bien, la intensidad de corriente es algo mayor en la tinta de 18 horas, posiblemente gracias a que, en este caso, el tiempo para que difundieran las moléculas de $[\text{Cu}(\text{Hdatrz})]$ entre el carbón Vulcan fue mayor, con lo que al final la cantidad de centros activos en la tinta de 18 horas es también mayor.

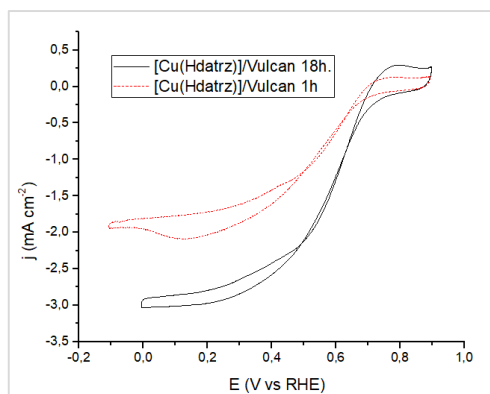


Figura 23. Reducción de O_2 en un electrodo rotatorio modificado con $[\text{Cu}(\text{Hdatrz})]$ / Vulcan, en solución búfer de fosfato sódico 0,1 M, pH 7 a 25°C. Frecuencias de rotación: 1600 rpm. Velocidad de escaneo: 20 mV s^{-1} .

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se prepararon tintas catalíticas del compuesto [Cu-Hdatrz] depositado sobre carbón Vulcan aplicadas en forma de gota sobre un electrodo de carbón vítreo, y se estudió la actividad electrocatalítica hacia la ORR en estos catalizadores. Para las mediciones electroquímicas, las técnicas empleadas fueron Voltamperometría Cíclica (CV) y Electrodo Disco Rotatorio (RDE).

Se ha demostrado con éxito la eficacia del compuesto [Cu-Hdatrz] como un electrocatalizador eficiente para la reducción de O_2 . Se ha encontrado que este compuesto presenta algunas ventajas interesantes sobre las enzimas relacionadas con las oxidasas de cobre azules, como su gran estabilidad funcionando a temperatura ambiente, y también en un amplio rango de pH. Aunque las enzimas también funcionan muy bien a temperatura ambiente presentan problemas de estabilidad a largo plazo, y se desnaturalizan en pH muy ácidos o muy alcalinos, perdiendo toda la actividad.

Lamentablemente se ha reportado una pérdida de actividad catalítica en los experimentos de estabilidad a temperaturas mayores de 25 grados. También se ha encontrado que presenta una energía de activación mayor a la de otros electrocatalizadores de uso corriente.

Aún queda un largo camino para implementar [Cu-Hdatrz] en aplicaciones que requieran ORR, aunque sin duda parece ser una alternativa prometedora a los cátodos de Pt. Además, el rendimiento y, en particular, las durabilidades de estos cátodos pueden mejorarse optimizando los procedimientos de síntesis, tales como aumentar la densidad de sitios activos de Cu lo cual podría permitir alcanzar densidades de corriente más grandes, variar los materiales de soporte, así como mejorar los métodos de síntesis y la forma en la que se deposita en el electrodo. Además, la modificación de los ligandos Hdatrz podría ser una vía muy interesante para potenciar la actividad del compuesto en ORR, en especial en medios ácidos donde el sobrepotencial es mayor.

Por último, al ser es un compuesto de síntesis relativamente sencilla, se facilita el desarrollo de otros compuestos catalíticos parecidos con cobre (o incluso otros metales) donde, por ejemplo, se pudiera llegar a tener un centro activo con tres átomos de cobre, es decir un compuesto que simule el clúster con tres átomos de cobre encontrado en la lacasa.

7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Cooney, M. J.; Svoboda, V.; Lau, C.; Martin, G.; Minteer, S. D. Enzyme Catalysed Biofuel Cells. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1* (3), 320.
- (2) Cracknell, J. A.; Vincent, K. A.; Armstrong, F. A. Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (7), 2439–2461.
- (3) Gewirth, A. A.; Varnell, J. A.; DiAscro, A. M. Nonprecious Metal Catalysts for Oxygen Reduction in Heterogeneous Aqueous Systems. *Chem. Rev.* **2018**.
- (4) Gamella, M.; Koushanpour, A.; Katz, E. Biofuel Cells – Activation of Micro- and Macro-Electronic Devices. *Bioelectrochemistry* **2018**, *119*, 33–42.
- (5) Liu, H.; Song, C.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wang, H.; Wilkinson, D. P. A Review of Anode Catalysis in the Direct Methanol Fuel Cell. *J. Power Sources* **2006**, *155* (2), 95–110.
- (6) Rick, J.; Tsai, M.-C.; Hwang, B. Biosensors Incorporating Bimetallic Nanoparticles. *Nanomaterials* **2015**, *6* (1), 5.
- (7) Barton, S. C.; Gallaway, J.; Atanassov, P. Enzymatic Biofuel Cells for Implantable and Microscale Devices. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4867–4886.
- (8) Rasmussen, M.; Abdellaoui, S.; Minteer, S. D. Enzymatic Biofuel Cells: 30 Years of Critical Advancements. *Biosens. Bioelectron.* **2016**, *76*, 91–102.
- (9) Bhagi-Damodaran, A.; Petrik, I. D.; Marshall, N. M.; Robinson, H.; Lu, Y. Systematic Tuning of Heme Redox Potentials and Its Effects on O₂ Reduction Rates in a Designed Oxidase in Myoglobin. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (34), 11882–11885.
- (10) Gewirth, A. A.; Thorum, M. S. Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (8), 3557–3566.
- (11) Ge, X.; Sumboja, A.; Wu, D.; An, T.; Li, B.; Goh, F. W. T.; Hor, T. S. A.; Zong, Y.; Liu, Z. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal.* **2015**, *5* (8), 4643–4667.
- (12) Thorum, M. S.; Anderson, C. a; Hatch, J. J.; Campbell, A. S.; Nicholas, M.; Zimmerman, S. C.; Lu, Y.; Gewirth, A. a. Direct, Electrocatalytic Oxygen Reduction by Laccase on Anthracene-2-Methanethiol Modified Gold. *J. Phys. (main title)* **2011**, *1* (15), 2251–2254.
- (13) Brushett, F. R.; Thorum, M. S.; Lioutas, N. S.; Naughton, M. S.; Tornow, C.;

- Jhong, H.-R. M.; Gewirth, A. A.; Kenis, P. J. A. A Carbon-Supported Copper Complex of 3,5-Diamino-1,2,4-Triazole as a Cathode Catalyst for Alkaline Fuel Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (35), 12185–12187.
- (14) Koshikawa, H.; Nakanishi, S.; Hashimoto, K.; Kamiya, K. Heat-Treated 3,5-Diamino-1,2,4-Triazole/graphene Hybrid Functions as an Oxygen Reduction Electrocatalyst with High Activity and Stability. *Electrochim. Acta* **2015**, *180*, 173–177.
- (15) Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J.-P.; Chenitz, R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (6), 3594–3657.
- (16) Mano, N.; de Poulpiquet, A. O₂ Reduction in Enzymatic Biofuel Cells. *Chem. Rev.* **2017**.
- (17) Thorum, M. S.; Yadav, J.; Gewirth, A. A. Oxygen Reduction Activity of a Copper Complex of 3,5-Diamino-1,2,4-Triazole Supported on Carbon Black. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 165–167.
- (18) Tsujimura, S.; Kano, K.; Ikeda, T. Bilirubin Oxidase in Multiple Layers Catalyzes Four-Electron Reduction of Dioxygen to Water without Redox Mediators. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *576* (1), 113–120.
- (19) Thorseth, M. A.; Tornow, C. E.; Tse, E. C. M.; Gewirth, A. A. Cu Complexes That Catalyze the Oxygen Reduction Reaction. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (1), 130–139.
- (20) Kenis, P. J. A.; Martinez, T.; Nuzzo, R. G.; Rauchfuss, T. B.; Program, D. O. E.; Dick, O. BES007 . Cathode Catalysis in Hydrogen / Oxygen Fuel Cells: Mechanism , New Materials , and Characterization Cu. *Rev. Lit. Arts Am.* **2010**, No. 111, 1–3.
- (21) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; York, N.; @bullet, C.; Brisbane, W.; Toronto, S. E. *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*; 1944.
- (22) Compton, R. G.; Banks, C. E. *Understanding Voltammetry, 2nd Edition*; 2010.
- (23) Anderson, A. B.; Roques, J.; Mukerjee, S.; Murthi, V. S.; Markovic, N. M.; Stamenkovic, V. Activation Energies for Oxygen Reduction on Platinum Alloys: Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (3), 1198–1203.
- (24) Bukh, C.; Lund, M.; Bjerrum, M. J. Kinetic Studies on the Reaction between Trametes Villosa Laccase and Dioxygen. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100* (9), 1547–1557.

